

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 072 613 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
31.01.2001 Bulletin 2001/05

(51) Int. Cl.⁷: C08C 19/44

(21) Numéro de dépôt: 00115452.5

(22) Date de dépôt: 18.07.2000

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 23.07.1999 FR 9909641

(71) Demandeurs:
• Société de Technologie Michelin
63000 Clermont-Ferrand (FR)
• MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.
CH-1763 Granges-Paccot (CH)

(72) Inventeurs:
• Robert, Pierre
63170 Perignat-Les-Sarlieve (FR)
• Fradin-Cohas, Corinne
63000 Clermont-Ferrand (FR)
• Anselme, Bernard
63430 Pont-du-Chateau (FR)

(74) Mandataire: Hiebel, Robert
Michelin & Cie,
Service SGD/LG/PI LAD
63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR)

(54) Procédé de carbonatation d'un polymère diénique vivant obtenu par voie anionique

(57) La présente invention concerne un procédé de carbonatation d'un polymère diénique vivant obtenu par voie anionique.

Le procédé de carbonatation selon l'invention est du type consistant à atomiser par au moins une buse (5) dans une enceinte (2), sous forme de gouttelettes et au contact de gaz carbonique, une solution dudit polymère dans un bain sensiblement au repos remplissant ladite enceinte (2) et constitué dudit gaz carbonique, de telle manière que ladite solution atomisée et ledit bain interagissent pour ladite carbonatation.

Ce procédé est tel qu'il consiste à atomiser ladite solution par la seule différence de pression hydrostatique entre l'entrée de ladite ou de chaque buse (5) et l'intérieur de ladite enceinte (2).

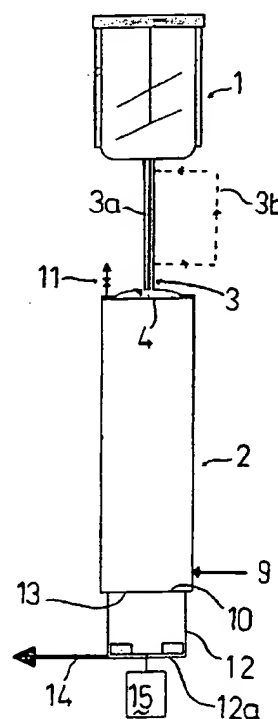


Fig.1

acide carboxylique.

[0030] En effet, le polymère obtenu par réaction des gouttelettes de polymère vivant dans le bain de gaz carbonique est un carboxylate, par exemple un carboxylate de Li. Pour obtenir le polymère portant à sa ou ses extrémités de chaîne une ou plusieurs fonctions acide carboxylique, il est nécessaire de traiter le polymère carbonaté par un acide suffisamment fort, par exemple au moyen d'un acide organique tel que l'acide oxalique, ou d'un acide inorganique tel que l'acide chlorhydrique.

[0031] Selon un exemple de réalisation de l'invention, on agite ladite solution de polymère carbonaté dans une cuve qui communique avec ladite enceinte, et l'on atomise en même temps ledit acide sous forme de gouttelettes en direction de ladite cuve.

[0032] Avantagusement, on atomise ledit acide par au moins une buse prévue dans ladite partie supérieure de ladite tour, de telle manière que les gouttelettes d'acide puissent entraîner en direction de ladite cuve les particules carbonatées demeurées sur la paroi latérale de ladite tour.

[0033] On obtient ainsi un polymère vivant carbonaté qui est constitué pratiquement de polymère possédant une fonction carboxylique en l'une au moins de ses extrémités de chaîne et qui est exempt de produits secondaires, en ayant mis en oeuvre une atomisation d'une solution de polymère vivant dans ledit bain de gaz carbonique sans utilisation d'un gaz vecteur, c'est-à-dire uniquement sous l'effet de la pression hydrostatique.

[0034] Le rendement de la carbonatation est fonction du temps de séjour des gouttelettes de polymère vivant dans le gaz carbonique. Par conséquent, dans le cas d'une mise en oeuvre du procédé selon l'invention dans une tour, ce rendement est fonction du temps de chute de ces gouttelettes entre la ou les buses d'atomisation et la zone de récupération de la solution de polymère carbonaté en bas de la tour. La taille des gouttelettes et leur vitesse d'éjection hors de la ou les buses influant sur la vitesse de chute, l'homme de métier choisira donc une hauteur de tour adaptée aux conditions d'atomisation choisies et, comme il sera expliqué ci-après, à la pression du gaz carbonique dans la tour.

[0035] Pour une enceinte constituée d'une tour de hauteur donnée et pour une pression relative de gaz carbonique dans ladite tour inférieure à 10^5 Pa, on peut, en faisant varier cette pression et le débit molaire de gaz carbonique par rapport au débit de la solution de polymère vivant, régler le taux de carbonatation dudit polymère vivant. Pour les pressions relatives de gaz carbonique dans l'enceinte qui sont supérieures à 10^5 Pa, la carbonatation est généralement totale.

[0036] Le procédé de carbonatation selon la présente invention est applicable à la carbonatation de tout polymère vivant.

[0037] De façon connue, les polymères vivants sont des homopolymères de diènes conjugués obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué en C_4 - C_{12} ou des copolymères de plusieurs de ces diènes entre eux ou d'au moins un de ces diènes avec au moins un composé vinyloaromatique en C_8 - C_{22} .

[0038] On notera que l'invention est aussi bien adaptée à la carbonatation de polymères vivants de bas poids moléculaire, typiquement inférieur à 20 000 g/mol, qu'à celle de polymères vivants de haut poids moléculaire, typiquement allant de 100 000 à 300 000 g/mol, sous réserve d'adapter la concentration de la solution pour que l'atomisation soit possible et à condition que la viscosité newtonienne de cette solution soit toujours inférieure à 2 Pa.s.

[0039] Parmi les diènes conjugués utilisables, on peut citer le butadiène-1,3, le 2-méthyl 1,3-butadiène, les 2,3-di(alcoyle en C_1 - C_{15})-1,3-butadiène, tels que le 2,3-diméthyl 1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl 1,3-butadiène, le 2-méthyl 3-éthyl 1,3-butadiène, le 2-méthyl 3-isopropyl 1,3-butadiène, et également l'isoprène, le phényl 1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 2,4-hexadiène.

[0040] De préférence, l'homopolymère est un polybutadiène, en particulier un polybutadiène ayant une teneur en unités 1,2 comprise entre 4 et 80 %, ou un polyisoprène.

[0041] Parmi les composés vinyloaromatiques, on peut citer le styrène, les ortho-, para- et métaméthylstyrènes, en particulier le mélange commercial appelé vinyltoluène, le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinyl-benzène et le vinylnaphthalène.

[0042] Les copolymères utilisés peuvent contenir de 99 % à 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 à 80 % en poids d'unités vinyloaromatiques. Parmi les copolymères, on utilise avantagusement des copolymères styrène/butadiène ayant une teneur en styrène comprise entre 4 et 50 % en poids, plus particulièrement entre 20 et 40 % en poids, une teneur en liaison -1,2 de la partie butadiène comprise entre 4 et 65 % en poids, une teneur en liaison trans-1,4 comprise entre 30 et 80 % en poids. On peut également utiliser des copolymères butadiène/isoprène, en particulier ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5 et 90 % en poids et une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre -40° C et -80° C et des copolymères isoprène/styrène, en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids et une température de transition vitreuse comprise entre -25 °C et -50 °C. On peut également utiliser les terpolymères butadiène/styrène/isoprène, en particulier ceux ayant une température de transition vitreuse comprise entre -20 °C et -70 °C et, plus particulièrement, ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids, plus particulièrement entre 10 et 40 % en poids, une teneur en isoprène comprise entre 15 et 60 % en poids, plus particulièrement entre 20 et 50 % en poids, une teneur en butadiène comprise entre 5 et 50 % en poids, plus particulièrement entre 20 et 40 % en poids, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4

et 85 % en poids, une teneur en unités trans-1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 et 80 % en poids, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 et 70 % en poids et une teneur en unités trans-1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 et 50 % en poids.

[0043] Ces polymères sont, de façon connue, préparés par polymérisation en présence d'un initiateur constitué par un (ou des) composé(s) organométallique(s), en particulier organoalcalin(s) et, de préférence, organolithié(s). Parmi les initiateurs organolithiés, on peut citer les organolithiens aliphatiques monolithiés, tels que l'éthyl lithium, le n-butyl lithium, l'isobutyl lithium, le tertiobutyl lithium, le butyl lithium secondaire, ou dilithiés, tels que les polyméthylène dilithium, par exemple le 1,4-dilithiobutane ou le 1,4-dilithiotétraphénylbutane (voir H. Gilman et H. Haubein, J. Am. Chem. Soc., 66, 1515, 1944) : on peut aussi utiliser des amidures de lithium, des composés de terres rares, notamment de néodyme, ou des dérivés du baryum. On pourra se reporter au document de brevet européen EP-A-406 920 pour l'utilisation de terres rares, et au document de brevet français FR-A-2 294 186 pour l'utilisation de dérivés du baryum.

[0044] La polymérisation est, de façon connue, généralement effectuée en présence d'un solvant inerte, qui peut être un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'iso-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène ou le xylène. La solution à polymériser peut également contenir un solvant polaire de type éther, tel que le tétrahydrofuranne, ou de type aminé tel que la tétraméthyl-éthylène-diamine. On peut également ajouter des agents randomisants, tels que les alcoolates de sodium. La polymérisation est généralement effectuée entre 0 et 120 °C, de préférence entre 20 et 100 °C.

[0045] Le procédé de carbonatation selon l'invention présente notamment les avantages suivants.

[0046] Il est possible de produire le polymère carbonaté avec une quantité minimale de gaz carbonique et il n'est donc pas nécessaire de recycler du gaz carbonique. On peut régler le taux de carbonatation en modifiant la pression dudit gaz dans l'enceinte.

[0047] Par ailleurs, le procédé permet de travailler dans une gamme étendue de températures, et notamment à température ambiante sans que le rendement de carbonatation en soit affecté.

[0048] De plus, ce procédé permet une production à grande échelle.

[0049] Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante d'un exemple de réalisation de l'invention, donné à titre illustratif et non limitatif ladite description étant réalisée en relation avec les dessins joints, parmi lesquels:

la Fig. 1 est une vue schématique en coupe d'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de carbonatation de l'invention selon un exemple de réalisation, et

la Fig. 2 est un médaillon illustrant de deux manières différentes la partie supérieure d'une enceinte de carbonatation comprise dans le dispositif de la Fig. 1, avec de bas en haut dudit médaillon, une vue de dessus schématique de ladite partie supérieure et une vue en coupe de détail de ladite partie.

35 **EXEMPLE 1:**

Synthèse d'un polybutadiène de basse masse moléculaire comprenant à l'une des deux extrémités de sa chaîne une fonction acide carboxylique.

40 1. Synthèse d'un polybutadiène:

[0050] On effectue la polymérisation en discontinu et sous atmosphère inerte dans un réacteur 1 à double enveloppe, d'une capacité de 30 litres (voir Fig. 1).

[0051] On introduit dans le réacteur 1:

45 21,2 litres de toluène désaéré,
1,91 kg de butadiène,
336 ml d'une solution à 1 mol/l de tétrahydrofuranne (THF) dans du toluène (1150 ppm), et
472 ml d'une solution à 1 mol/l de butyllithium dans du toluène, ce qui correspond à 0,025 mol de butyllithium pour
50 100 g de butadiène.

[0052] La température de polymérisation est de 40° C (à plus ou moins 2° C près). La conversion est totale au bout de 30 min. Le polymère obtenu a une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), mesurée par tonométrie, qui est égale à 3500 g/mol. Le taux d'enchaînements vinyliques, déterminé par RMN¹H, est de 40 %.

55 2. Carbonatation du polymère:

[0053] Comme on peut le voir à la Fig. 1, on réalise la carbonatation dans une tour de carbonatation 2 de forme

[0081] On notera que, de l'essai n°1 à l'essai n°4, l'augmentation de la perte de charge qui a été testée dans les orifices d'atomisation 5 (de 0,5 bar à 3,5 bar) s'accompagne d'une augmentation du débit massique de la solution atomisée, lequel évolue d'environ 4 à 17 kg/h de l'essai n°1 à l'essai n°4 et, par conséquent, d'une diminution de la taille des gouttelettes atomisées, en raison des différences de régimes d'écoulement dans ces orifices 5 en résultant.

5 [0082] Pour l'essai n°3 notamment, le taux de fonctions mesurée par RMN¹H selon la méthode décrite précédemment est de 265 méq/kg (milliéquivalent de fonctions par kg de gomme) ce qui, compte tenu de la masse moléculaire mesurée par tonométrie sur le polybutadiène avant réaction (3500 g/mol), correspond à un rendement de carbonatation de 92 %.

10 Conclusions:

[0083]

- Le pourcentage de biadduit, c'est-à-dire de cétone dimère P₂CO, est principalement maîtrisé par l'écart de pression entre l'amont et l'aval des orifices d'atomisation 5.
- La réaction de carbonatation est orientée vers la formation quasi-exclusive du monoadduit, c'est à dire du polymère comprenant une fonction acide carboxylique en extrémité de chaîne, lorsqu'on utilise des conditions de pression favorisant une atomisation la plus fine possible de la solution de polymère vivant.

20 EXEMPLES 2 A 5:

Synthèse de polymères de basses masses moléculaires comprenant une fonction acide carboxylique à chacune des deux extrémités de la chaîne

25 [0084] Dans ces exemples 2 à 5, l'initiateur de polymérisation est le composé dilithié 1,4-dilithiotétraphénylbutane (DLTB), dont le titre en liaisons carbone-lithium est déterminé par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944 précité).

[0085] Quant à l'installation utilisée, elle est la même que dans l'exemple 1 et la Fig. 1 précités, à ceci près que:

- la tour utilisée présente un diamètre de 230 mm et une hauteur, de 2200 mm;
- l'extrémité supérieure de la tour utilisée comporte, pour l'atomisation de la solution de polymère vivant, une seule buse (non représentée) qui est commercialisée par la société SPRAYING SYSTEMS sous la dénomination « UNI-JET ». Cette buse présente un orifice d'atomisation du type « cône creux TX4 », c'est-à-dire de diamètre égal à 1 mm et de longueur égale à 0,86 mm. Cet orifice est adapté pour générer à sa sortie un liquide tourbillonnant, de section en forme de couronne et qui décrit un volume en forme de cône divergent creux.
- Cette même extrémité supérieure de la tour utilisée comporte, pour l'atomisation d'un acide fort en vue de la protonation du polymère carbonaté, une autre buse « UNIJET TX4 » (non représentée) et adjacente à la précédente.

40 [0086] Pour la description suivante des éléments d'installation relatifs aux exemples 2 à 5 qui présentent une structure identique à celle de l'exemple 1, on les identifiera par les mêmes références numériques que celles utilisées pour ledit exemple 1

EXEMPLE 2:

45 **Synthèse d'un polybutadiène comprenant une fonction carboxylique à chaque extrémité de chaîne, avec une basse température pour la carbonatation (-3° C).**

1. Synthèse d'un polybutadiène:

50 [0087] On effectue la polymérisation en discontinu dans un réacteur de 30 litres, tel que le réacteur 1 précité, et sous atmosphère inerte.

[0088] On introduit dans ce réacteur 1:

11,9 l de toluène désaéré,

1,086 kg de butadiène,

148 ml d'une solution de tétrahydrofuranne (THF) à 1,29 mol/l dans du toluène (1150 ppm)

446 ml d'une solution de DLTB à 0,975 mol/l dans du toluène, ce qui correspond à 0,04 mol de liaisons C-Li pour 100 g de butadiène.

[0089] La polymérisation est effectuée à une température de 40° C (à plus ou moins 2° C près). Au bout de 90 min., la conversion est totale. Le polymère obtenu a une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) mesurée par tonométrie qui est égale à 4600 g/mol. Le taux d'enchaînements vinyliques, déterminé par RMN¹H, est de 40 %.

5 2. Carbonatation du polymère:

[0090] On procède à un pré-refroidissement de la solution de polymère vivant ainsi synthétisée au moyen de l'enveloppe externe du réacteur 1, en vue de la carbonatation. Puis on ajoute à cette solution de polymère un volume de THF représentant 2,5 % du milieu réactionnel.

10 [0091] Puis la solution ainsi obtenue est encore refroidie jusqu'à l'obtention d'une température de -4° C pour la carbonatation, par échange thermique au moyen de la canalisation 3, puis introduite dans la buse unique d'atomisation précitée.

[0092] La pression relative en amont de la buse est de 9,4 bar et la pression relative dans la tour, ou pression aval, est maintenue à 1 bar par introduction de gaz carbonique via l'entrée 9 (toujours à l'état sec et à une température proche de l'ambiante). Il en résulte une perte de charge de 8,4 bar pour cette buse.

15 [0093] La température à l'extrémité supérieure de la tour 2, c'est-à-dire la température de carbonatation, est de -3° C. Le débit d'alimentation de la solution de polymère vivant est de 40 l/h. L'atomisation est effectuée au moyen de la buse unique précitée pendant 21 min., ce qui correspond à 14,2 l de solution atomisée.

[0094] En sortie de cette buse unique, on obtient de très fines gouttelettes qui deviennent très rapidement solides au contact du gaz carbonique pour donner une solution de polymère carbonaté à l'aspect floconneux. Plus précisément, on notera que la taille moyenne des gouttelettes ainsi atomisées est inférieure à 100 µm.

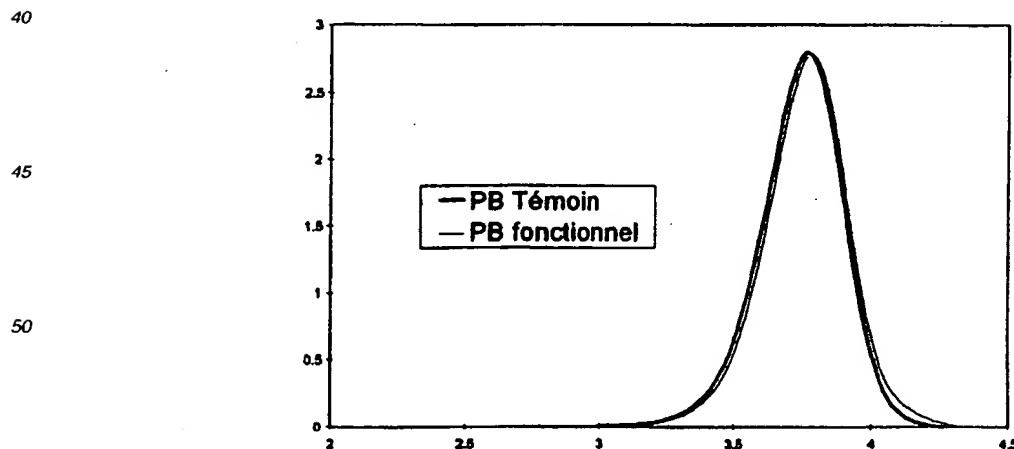
20 [0095] Lorsque l'atomisation est terminée, on procède à un traitement de protonation de la solution de polymère carbonaté qui se différencie de celui de l'exemple 1, en ce que:

25 après avoir procédé à un dégazage de la tour, on atomise au moyen de la buse de protonation précitée, et sous une pression de 4 bar, 3,5 l d'une solution 1 mol/l d'acide chlorhydrique (HCl) dans du tétrahydrofurane, en même temps que l'on actionne l'agitateur 15 à une vitesse de 1400 t/min. Cette addition d'acide a pour effet de fluidifier le milieu, en cassant les associations entre extrémités carboxylate de lithium -COOLi, en particulier pour les particules solides carbonatées étant demeurées sur la paroi de la tour 2.

30 [0096] On maintient l'agitation pendant 10 minutes, puis on ajoute un antioxydant (1 g de N-phényl N'-diméthyl 1,3-dibutyl paraphénylènediamine pour cent g de polymère), avant de soutirer la solution obtenue. Ensuite, on lave à l'eau jusqu'à neutralité pour éliminer HCl en excès.

[0097] On sèche ensuite le polymère à 50° C sous pression réduite.

35 [0098] On caractérise par la technique SEC la solution de polybutadiène ayant réagi avec le gaz carbonique (appelée PB fonctionnel), en comparaison avec un échantillon prélevé avant introduction du gaz carbonique et protoné par addition de méthanol (appelé PB Témoin). Comme le montre le graphique ci-dessous, la fonctionnalisation n'a pas induit de modification notable de la distribution des masses moléculaires:



[0099] On calcule le taux de fonctions -COOH en mettant en oeuvre la méthode de dosage détaillée dans l'exemple

1. L'analyse RMN¹H donne un taux de fonction (-COOCH₃) de 367 méq/kg ce qui, compte tenu de la masse moléculaire mesurée par tonométrie sur le polybutadiène avant carbonatation (4600g/mol), correspond à un taux de fonctions de 85 %.

5 EXEMPLE 3:

Synthèse d'un polybutadiène comprenant une fonction carboxylique à chaque extrémité de chaîne, avec une température de carbonatation proche de la température ambiante (20°C).

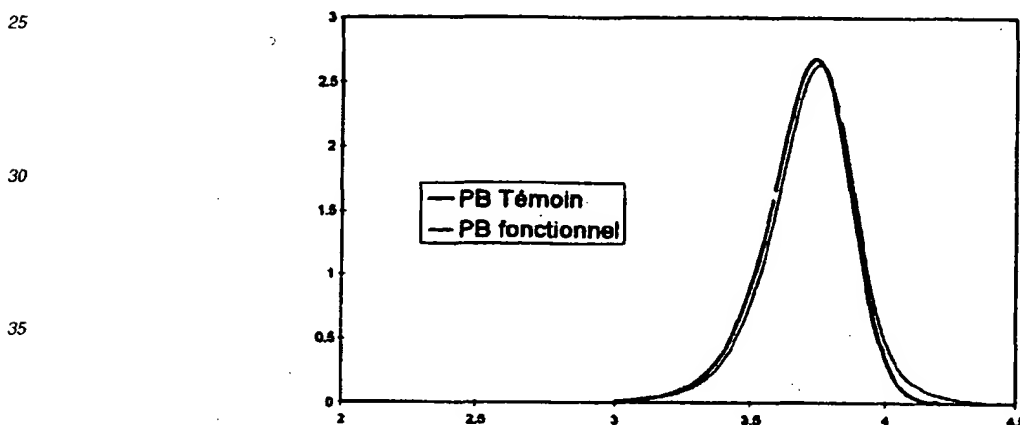
10 [0100] La synthèse du polybutadiène est effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 2. On obtient un polymère de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) mesurée par tonométrie égale à 4850 g/mol. Le taux d'enchaînements vinyliques, déterminé par RMN¹H, est de 41 %.

[0101] Comme dans l'exemple 2, on ajoute à la solution de polymère ainsi synthétisée un volume de THF correspondant à 2,5 % du milieu réactionnel. Ensuite, la solution de polymère est portée à 23° C par échange thermique au
15 moyen de la canalisation 3, en vue de la carbonatation.

[0102] L'étape de carbonatation se déroule de la même manière que pour l'exemple 2, à la différence près que la température de la réaction de carbonatation est de 20° C. L'aspect de la solution atomisée de polymère en sortie de buse est comparable à celui décrit à l'exemple 2 (obtention de très fines gouttelettes qui se solidifient au contact du gaz carbonique).

20 [0103] Le reste des opérations s'effectue comme décrit à l'exemple 2.

[0104] L'analyse SEC rapportée dans le graphique ci-dessous montre que la fonctionnalisation n'a pas induit de modification notable de la distribution des masses moléculaires:



[0105] L'analyse RMN¹H donne un taux de fonctions (-COOCH₃) de 367 méq/kg ce qui, compte tenu de la masse moléculaire mesurée par tonométrie sur le polybutadiène avant carbonatation (4850 g/mol), correspond à un taux de fonctions de 89 %.

45 EXEMPLE 4:

Synthèse d'un polybutadiène comprenant une fonction carboxylique à chaque extrémité de chaîne, avec une haute température de carbonatation (81° C).

50 [0106] La synthèse du polybutadiène est effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 2. On obtient un polymère de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) mesurée par tonométrie égale à 4900 g/mol. Le taux d'enchaînements vinyliques, déterminé par RMN¹H, est de 40 %.

[0107] La solution de polymère est ici portée à 18° C puis, comme dans l'exemple 2, on ajoute un volume de THF correspondant à 2,5 % du milieu réactionnel.
55

[0108] Au moyen de la canalisation 3, on élève la température de cette solution jusqu'à l'obtention d'une température de 81° C pour la carbonatation. A cet effet, on utilise pour l'échange thermique correspondant de l'eau entrant à 95° C dans l'enveloppe externe de cette canalisation 3.

[0109] L'opération de carbonatation se déroule de la même manière que dans l'exemple 2, à la différence près que la température à l'extrémité supérieure de la tour est de 81° C. Dans cet exemple 4, on obtient une atomisation que l'on qualifiera de plus fine que dans les exemples 2 et 3, puisqu'on observe la formation d'un brouillard en sortie de buse qui se solidifie au contact du gaz carbonique.

5 [0110] Le reste des opérations s'effectue comme décrit à l'exemple 2.

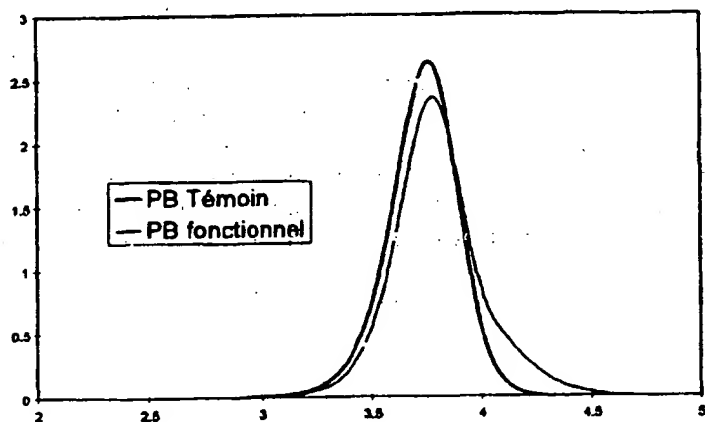
[0111] L'analyse SEC rapportée dans le graphique ci-dessous montre que, dans ce cas, le contrôle de la réaction de fonctionnalisation est un peu moins satisfaisant: il apparaît pour le polymère carbonaté un élargissement de la distribution des masses moléculaires vers les hautes masses, ce qui indique des réactions parasites à la fonctionnalisation:

10

15

20

25



30 [0112] L'analyse RMN¹H après estérification au diazométhane, selon la méthode détaillée à l'exemple 1, donne un taux de fonctions (-COOCH₃) de 317 méq/kg. En prenant la masse moléculaire déterminée par tonométrie sur le polybutadiène avant fonctionnalisation, on obtient un taux de fonctions voisin de 80 %.

Conclusions par comparaison des exemples 2, 3 et 4:

35 Exemples 3 et 4:

Effets de la température et de la viscosité dynamique caractérisant la solution de polymère à carbonater.

40 [0113] On observe que la taille moyenne des gouttelettes correspondant à la solution atomisée est d'autant plus réduite que la température de ladite solution est plus élevée, c'est-à-dire que la viscosité dynamique de celle-ci est plus faible. Cependant, on observe à 80° C des réactions parasites qui sont inexistantes à 20° C et à -3° C.

Exemples 2, 3 et 4:

45 [0114] On observe qu'un abaissement de la température favorise la fonctionnalisation COOH, malgré une dispersion moins importante du milieu réactionnel. Ce résultat est conforme à l'état de la technique, puisqu'à très basse température (-78° C), on peut effectuer la réaction dans un milieu continu, comme cela est rapporté dans la référence Macromolécules, vol. 22, p. 85, 1989 précitée.

50 EXEMPLE 5:

Synthèse d'un copolymère styrène-butadiène comprenant une fonction carboxylique à chaque extrémité de chaîne, avec une basse température (-1° C) de la solution à carbonater:

55 [0115] On effectue la polymérisation en discontinu dans un réacteur de 30 litres, tel que le réacteur 1 précité, et sous atmosphère inerte.

[0116] On introduit dans le réacteur:

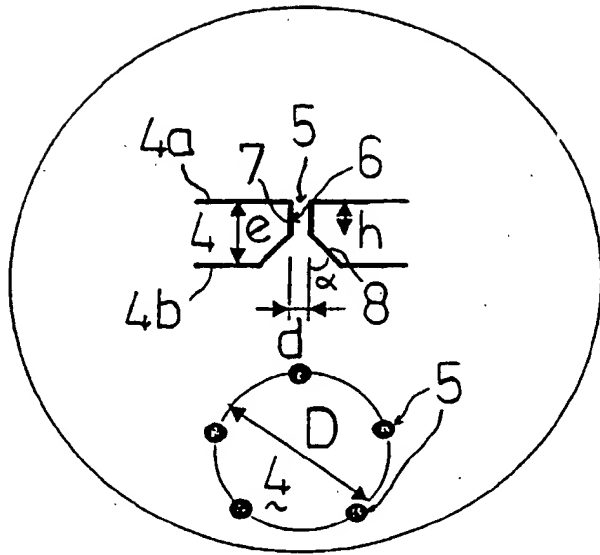


Fig.2

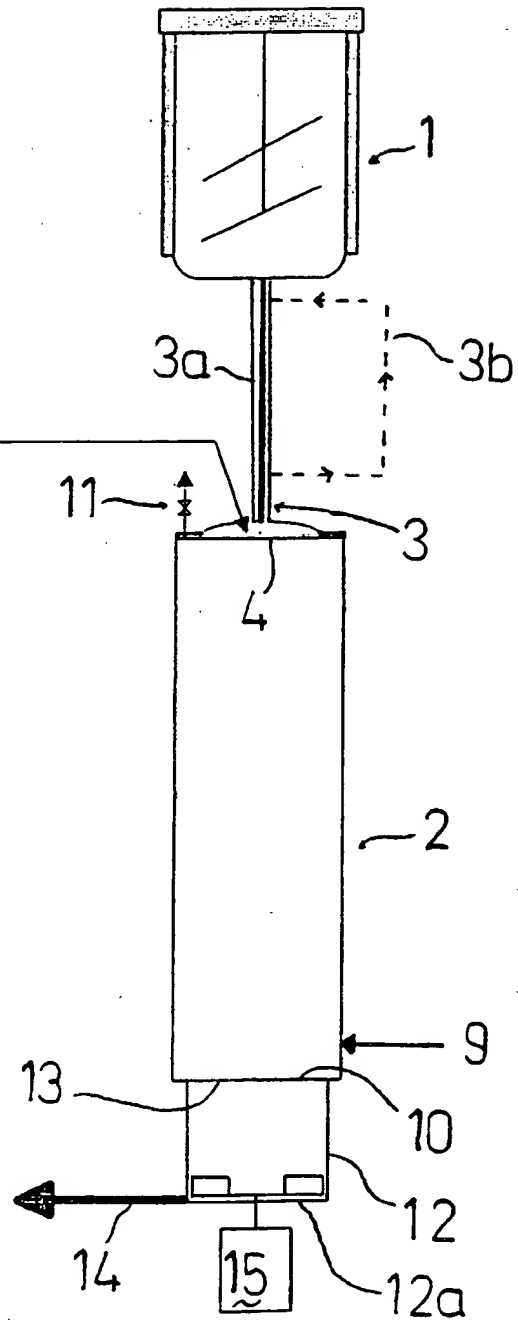


Fig.1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 11 5452

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,X	US 3 227 701 A (E.N. PENNINGTON) 4 janvier 1966 (1966-01-04) * colonne 4, ligne 14 - ligne 38; revendications; figure; exemples *	1-10	C08C19/44
D,A	DD 139 661 A (BALLEYER WINFRIED; GOETZ REINER; GRIEHL VOLKER; STUBENRAUCH DIETER) 16 janvier 1980 (1980-01-16) * revendications; exemples *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 octobre 2000	Examineur Mettler, R-M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 11 5452

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-10-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3227701 A	04-01-1966	AUCUN	
DD 139661 A	16-01-1980	CS 222142 B	29-04-1983